



TITLE:

# 分子性結晶の相転移と分子回転振動

AUTHOR(S):

田中, 聡

---

CITATION:

田中, 聡. 分子性結晶の相転移と分子回転振動. 物性研究 1973, 20(1): 14-25

ISSUE DATE:

1973-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88614>

RIGHT:

## 分子性結晶の相転移と分子回転振動

近畿大・理工 田 中 聡

( 3月20日受理 )

最近、分子性結晶における相転移の機構は強誘電体の相転移機構と相まって、広く研究されるようになった。<sup>1)</sup> 特に、秩序—無秩序転移を示す、 $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  のような分子性結晶においては、Ising spin と対応させることによって磁性の相転移機構と同様に取り扱うことができる。さて  $\uparrow \text{spin}$  または  $\downarrow \text{spin}$  の状態を取りうる  $\text{NH}_4$  基、 $\text{NO}_2$  基、の回転転移においてはこれらの基の回転振動が励起されると考えられる。従ってこれらの基の秩序—無秩序転移と、基の回転振動の間に相関が存在し、これは丁度、磁性における spin と phonon の相互作用に相当するものと考えられる。

ここでは分子（または基）の秩序—無秩序転移と、その回転振動との相関が、分子性結晶の相転移の機構に、如何に寄与するかということについて述べてみたい。

### §-1 モデルとハミルトニアン

簡単のため、図-1のように1次元的につながった、2原子（質量： $m, M$ ）からなる分子鎖を考える。ここで  $a$  は格子間隔、 $\ell$  は分子の大きさを示す。また分子の orientation としては、 $Z$  軸の正（ $\uparrow \text{spin}$ ）または負（ $\downarrow \text{spin}$ ）の方向をとり、さらに分子は、 $x$  軸のまわりにのみ、回転振動するものと仮定する。

分子の秩序—無秩序転移を示す Hamiltonian として、Tokunaga, Matsubara<sup>2)</sup> によって導かれた Hamiltonian,  $H_s$  :

$$H_s = -2\varrho \sum_j X_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Z_i Z_j - \mu E \sum_j Z_j \quad (1)$$

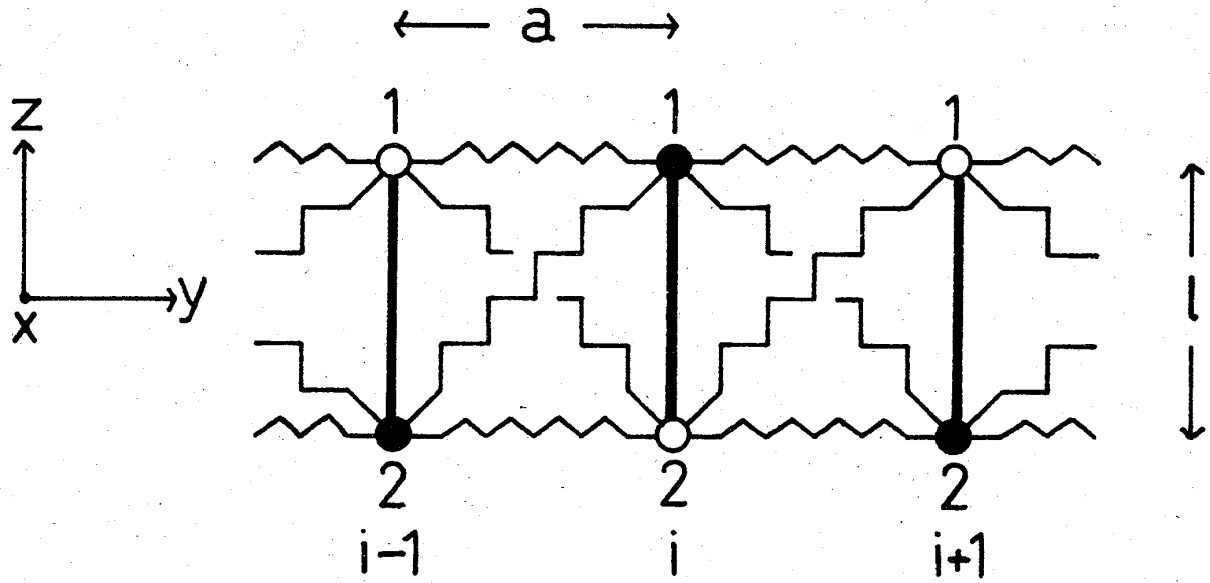


図 - 1

を用いる。ここで第1項は $\uparrow$  spin と $\downarrow$  spin 間の tunneling motion を示し、第2項は双極子-双極子・相互作用を示し、そして第3項は外場  $E$  と分極： $\mu \sum_i Z_i$  との相互作用である。さらに

$$Z_j = \langle Z \rangle + \delta Z_j \quad (2)$$

を(1式)に代入して、ゆらぎの2次の項を無視すると、

$$H_s = - \sum_j [ 2 \mathcal{D} X_j + \mu E^* Z_j ] \quad (3)$$

$$\mu E^* \equiv J \langle Z \rangle + \mu E, \quad J \equiv \sum_{i,j} J_{i,j}$$

となる。ここで $\langle Z \rangle$ は熱統計平均を意味する。

いま、 $Z_j, X_j$  を

$$Z_j = S_j^0 \cdot \cos \theta - S_j^x \sin \theta \quad (4-1)$$

$$X_j = S_j^0 \sin \theta + S_j^x \cos \theta \quad (4-2)$$

$$\cos \theta \equiv \mu E^* / W_E, \quad \sin \theta \equiv 2Q / W_E$$

$$W_E \equiv [(2Q)^2 + (\mu E^*)^2]^{1/2}$$

と変換して、新しい spin 座標  $S_j^0, S_j^x$  を導入することにより、(3式は対角化され、次のようになる。

$$H_s = -W_E \cdot \sum_j S_j^0 \quad (5)$$

次に、分子の回転振動、及び分子の秩序—無秩序とその回転振動との相互作用 ( spin - phonon coupling ) の Hamiltonian を導く。分子の回転振動系の Hamiltonian  $H'$  は、調和近以のもとで、

$$H' = \sum_j \frac{L_j^2}{2I} + \sum_{i,j} F_{i,j} \cdot \delta \phi_i \cdot \delta \phi_j \quad (6)$$

と書くことができる。ここで  $\delta \phi_j$  は棒状分子の重心を通る x 軸のまわりの回転変位であり、 $L_i$  はそのまわりの角運動量である ( 図 - 1 )。I は慣性率で、この場合  $I = \ell^2 \cdot mM / (m+M)$  となる。また  $F_{i,j}$  は i - 分子と j - 分子間に働く弾性定数であり、図 - 2 に示されているように、i - j 分子間に働くバネ定数が、それら分子の orientation (  $\uparrow$  spin または  $\downarrow$  spin ) に依存しているため、この  $F_{i,j}$  は分子の orientation の状態に支配される。このことが、spin- phonon coupling が生ずる原因となる。

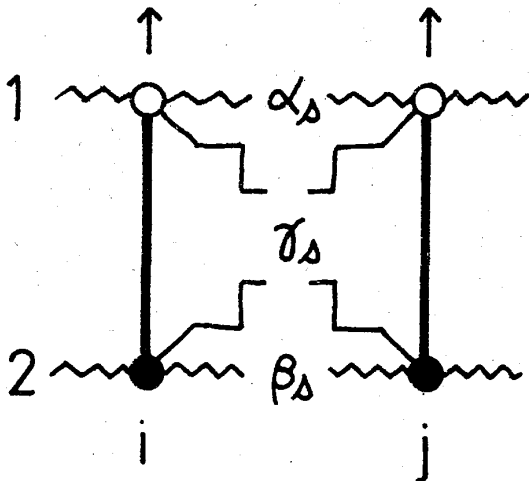


図 - 2 a

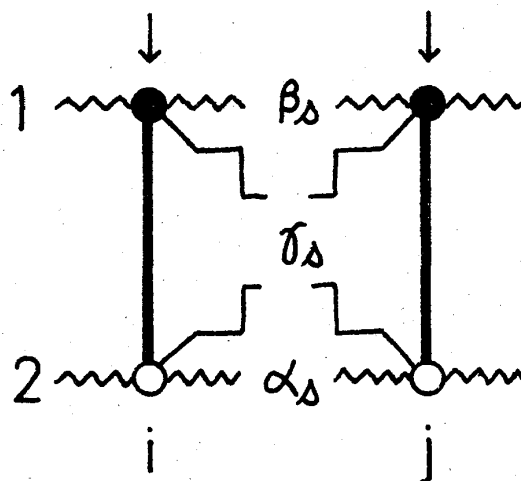


図 - 2 b

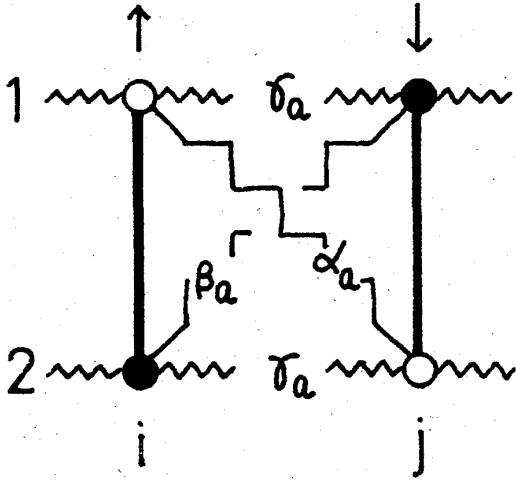


図 - 2 c

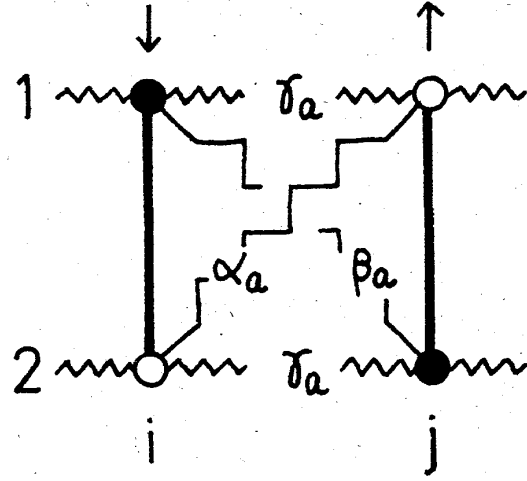


図 - 2 d

ここで  $F_{i,j}$  は図 - 1 のような conformation を考慮して、次のように表わすことができる<sup>3)</sup>。

$$F_{i,i} = \sum_{\substack{\sigma, \sigma' \\ (i \neq j)}} g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\mathbf{o}_i^{\sigma} \cdot \mathbf{u}_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \cdot \mathbf{u}_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \cdot \mathbf{o}_i^{\sigma})_{1,1}; i=j \quad (7-1)$$

$$F_{i,j} = - \sum_{\sigma, \sigma'} g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\mathbf{o}_i^{\sigma} \cdot \mathbf{u}_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \cdot \mathbf{u}_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \cdot \mathbf{o}_j^{\sigma'})_{1,1}; i \neq j \quad (7-2)$$

ここで  $\sigma, \sigma'$  は分子内の原子の位置 (1 または 2) を示すパラメータである。

$g_{i,j}^{\sigma, \sigma'}$  は  $(i, \sigma)$ -site と  $(i, \sigma')$ -site 間のバネ定数であり、今  $i$ -分子と  $j$ -分子が、共に  $\uparrow$  spin 状態の場合 (図 - 2 a),  $(i, \sigma)$ -site と  $(j, \sigma')$ -site 間のバネ定数を  $g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\uparrow, \uparrow)$  と定義し、以下同様に  $g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\downarrow, \downarrow)$ ,  $g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\uparrow, \downarrow)$ ,  $g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\downarrow, \uparrow)$  を定義すると、 $g_{i,j}^{\sigma, \sigma'}$  は次式のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} &= g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\uparrow, \uparrow) \left( \frac{1}{2} + Z_i \right) \left( \frac{1}{2} + Z_j \right) \\ &\quad + g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\downarrow, \downarrow) \cdot \left( \frac{1}{2} - Z_i \right) \left( \frac{1}{2} - Z_j \right) \\ &\quad + g_{i,j}^{\sigma, \sigma'} (\uparrow, \downarrow) \left( \frac{1}{2} + Z_i \right) \left( \frac{1}{2} - Z_j \right) \end{aligned}$$

$$+ g_{i,j}^{\sigma,\sigma'} (\downarrow, \uparrow) \left( \frac{1}{2} - Z_i \right) \left( \frac{1}{2} + Z_j \right) \quad (8)$$

$$Z_j = \begin{cases} \frac{1}{2} & : \uparrow \text{ spin} \\ -\frac{1}{2} & : \downarrow \text{ spin} \end{cases}$$

さらに、最近接分子間の相互作用のみを考慮すると、 $g_{i,j}^{\sigma,\sigma'} (\uparrow, \uparrow)$  などは、図-2で示されているバネ定数、 $\alpha_s, \beta_s, r_s, \alpha_a, \beta_a, r_a$  を用いて、次のように書ける。

$$g_{i,j}^{\sigma,\sigma'} (\uparrow, \uparrow) = \delta_{i\pm 1, j} \left\{ \delta_{\sigma, \sigma'} (\alpha_s \cdot \delta_{\sigma, 1} + \beta_s \cdot \delta_{\sigma, 2}) + (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) \cdot r_s \right\} \quad (9-1)$$

$$g_{i,j}^{\sigma,\sigma'} (\downarrow, \downarrow) = \delta_{i\pm 1, j} \left\{ \delta_{\sigma, \sigma'} (\alpha_s \cdot \delta_{\sigma, 2} + \beta_s \cdot \delta_{\sigma, 1}) + (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) r_s \right\} \quad (9-2)$$

$$g_{i,j}^{\sigma,\sigma'} (\uparrow, \downarrow) = \delta_{i\pm 1, j} \left\{ \alpha_a \cdot \delta_{\sigma, 1} \cdot \delta_{\sigma', 2} + \beta_a \cdot \delta_{\sigma, 2} \cdot \delta_{\sigma', 1} + r_a \cdot \delta_{\sigma, \sigma'} \right\} \quad (9-3)$$

$$g_{i,j}^{\sigma,\sigma'} (\downarrow, \uparrow) = \delta_{i\pm 1, j} \left\{ \alpha_a \cdot \delta_{\sigma, 2} \cdot \delta_{\sigma', 1} + \beta_a \cdot \delta_{\sigma, 1} \cdot \delta_{\sigma', 2} + r_a \cdot \delta_{\sigma, \sigma'} \right\} \quad (9-4)$$

ここで $\delta$ はクロネッカーの $\delta$ である。

$u_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$  は  $(j, \sigma')$ -site から  $(i, \sigma)$ -site への単位ベクトルで、最近接分子間のとき、

$$\left. \begin{aligned} u_{i,i-1}^{1,1} &= u_{i,i-1}^{2,2} = -u_{i,i+1}^{1,1} = -u_{i,i+1}^{2,2} = (0, 1, 0) \\ u_{i,i-1}^{1,2} &= -u_{i,i+1}^{2,1} = (0, e, f) \\ u_{i,i-1}^{2,1} &= -u_{i,i+1}^{1,2} = (0, e, -f) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$e = \frac{a}{\sqrt{a^2 + \ell^2}}, \quad f = \frac{\ell}{\sqrt{a^2 + \ell^2}}$$

となる。また  $\mathbf{o}_i^\sigma$  は、 $i$ -分子の中心から測った  $(i, \sigma)$ -site の位置を  $\mathbf{r}_i^\sigma = \xi_i^\sigma \hat{\mathbf{x}} + \eta_i^\sigma \hat{\mathbf{y}} + \zeta_i^\sigma \hat{\mathbf{z}}$  (ここで  $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$  は3軸方向の単位ベクトル) とすると

$$o_i^\sigma = \begin{bmatrix} 0 & , & \zeta_i^\sigma & , & -\eta_i^\sigma \\ -\zeta_j^\sigma & , & 0 & , & \xi_i^\sigma \\ \eta_i^\sigma & , & -\xi_i^\sigma & , & 0 \end{bmatrix}$$

と表わすことができる。従って長さ  $\ell$  の棒状分子の場合 ( $r_1^1 = -r_1^2 = \ell / 2 \cdot \hat{z}$ ) ,

$$o_i^1 = o_i^2 = \begin{bmatrix} 0 & , & \frac{\ell}{2} & , & 0 \\ -\frac{\ell}{2} & , & 0 & , & 0 \\ 0 & , & 0 & , & 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

となる。

従って、分子の回転振動系の Hamiltonian  $H'$  は(6式に(7式~(11式を代入して(2式を用いると最終的に次のようにまとめられる。

$$H' = H_L + H_{S,L} \quad (12)$$

$$H_L = \sum_j \frac{L_j^2}{2I} + \sum_j \frac{\ell^2}{8} \left\{ \left( c^+ + d^+ e^2 \right) + 4 \langle Z \rangle^2 \left( c^- + d^- e^2 \right) \right\} \delta \phi_j^2 \\ - \left\{ \left( c^+ - d^+ e^2 \right) + 4 \langle Z \rangle^2 \left( c^- - d^- e^2 \right) \right\} \delta \phi_j \cdot \delta \phi_{j-1} \quad (13-1)$$

$$H_{S,L} = \frac{\ell^2}{4} \sum_j \langle Z \rangle \cdot \delta Z_j \left\{ \left( c^- + d^- e^2 \right) \cdot \left( 2 \delta \phi_j^2 + \delta \phi_{j+1}^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \delta \phi_{j-1}^2 \right) - 2 \left( c^- - d^- e^2 \right) \cdot \left( \delta \phi_j \cdot \delta \phi_{j-1} + \delta \phi_j \cdot \delta \phi_{j+1} \right) \right\} \quad (13-2)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} c^\pm &\equiv \alpha_s + \beta_s \pm 2r_a \\ d^\pm &\equiv 2r_s \pm (\alpha_a + \beta_a) \\ e^2 &= \frac{\ell^2}{\sqrt{a^2 + \ell^2}} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ここで  $H_L$  は、分子の回転振動の Hamiltonian で、平均の orientation  $\langle Z \rangle$  にも依存している。そして  $H_{S,L}$  は spin-phonon coupling を示す Hamiltonian で、この場合、ゆらぎ  $\delta Z_j$  の 2 次の項を無視した。

さらに  $L_j, \delta\phi_j$  を phonon-operator  $a_k^+, a_k$  を用いて,

$$L_j = \sqrt{N \cdot I} \sum_k i \cdot \left( \frac{\hbar \omega_L(k)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (a_k^+ - a_{-k}) \cdot e^{-i \cdot k \cdot a \cdot j} \quad (15-1)$$

$$\delta\phi_j = \sqrt{\frac{1}{N \cdot I}} \sum_k \left( \frac{\hbar}{2 \omega_L(k)} \right)^{\frac{1}{2}} (a_k^+ + a_{-k}) \cdot e^{i \cdot k \cdot a \cdot j} \quad (15-2)$$

と変換すると, (13-1) 式の  $H_L$  は

$$H_L = \sum_k \hbar \omega_L(k) \cdot (a_k^+ a_k + \frac{1}{2}) \quad (16)$$

となる。ここで  $\omega_L(k)$  は分子の回転振動数で

$$\omega_L^2(k) = \omega_0^2(k) + \langle Z \rangle^2 \cdot \alpha^2(k) \quad (17)$$

$$\omega_0^2(k) = \frac{\ell^2}{4I} \{ (c^+ + d^+ e^2) - (c^+ - d^+ \cdot e^2) \cdot \cos(k \cdot a) \} \quad (17-1)$$

$$\alpha^2(k) = \frac{\ell^2}{I} \{ (c^- + d^- e^2) - (c^- - d^- e^2) \cos(k \cdot a) \} \quad (17-2)$$

と定義されている。従って  $\omega_L^2(k)$  は para- 相では  $\omega_0^2(k)$  に等しくなるが, ferro- 相では  $\langle Z \rangle^2 \cdot \alpha^2(k)$  だけ shift して, より高い振動数を示す。

一方, spin-phonon coupling  $H_{S,L}$  は, (4-1), (15-1)式を用いて, 次のようになる。

$$H_{S,L} = \sum_j \mathcal{S}_j \cdot \mathcal{L}_j \quad (18)$$

$$\mathcal{S}_j = \langle Z \rangle \cdot (S_j^0 \cdot \cos\theta - S_j^x \cdot \sin\theta) - \langle Z \rangle^2 \quad (19-1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_j = & \frac{\hbar}{2NI} \sum_k \sum_{k'} \omega_L^{-\frac{1}{2}}(k) \cdot \omega_L^{-\frac{1}{2}}(k') \cdot \{ a_k^+ a_{k'}^+ + a_{-k} a_{-k'} + a_k^+ a_{-k} \\ & + a_{-k} a_k^+ \} \left\{ \frac{\ell^2}{4} (c^- + d^- e^2) (2e^{i(k+k') \cdot a \cdot j} + e^{i(k+k') \cdot a \cdot (j+1)} \right. \\ & + e^{i(k+k') \cdot a \cdot (j-1)} - \frac{\ell^2}{2} (c^- - d^- e^2) (e^{ik' \cdot a(j-1)} + e^{ik' \cdot a(j+1)}) \\ & \left. \cdot e^{ik \cdot aj} \right\} \end{aligned} \quad (19-2)$$



## § - 2 Free energy

spin - phonon coupling  $H_{S,L}$  を Hamiltonian  $H_0 (= H_S + H_L)$  に対する擾動項と考えて、1次擾動までとると、free energy  $F$  は

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \cdot \text{Tr} (e^{-\beta H_0}) + \langle H_{S,L} \rangle_{H_0} \quad (20)$$

と表わされる。ここで  $\beta$  は  $(kT)^{-1}$  , そして  $\langle \dots \rangle_{H_0}$  は

$$\langle \dots \rangle_{H_0} = \frac{\text{Tr} ( \dots e^{-\beta H_0} )}{\text{Tr} (e^{-\beta H_0} )}$$

を意味する。(20) 式の第1項は、1次元の Ising spin系、および調和振動系の free energy の和の形で表わされ、その結果次式が得られる。

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} (e^{-\beta H_0}) &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} (e^{-\beta H_S}) - \frac{1}{\beta} \ln \cdot \text{Tr} (e^{-\beta H_L}) \\ &= \frac{-N}{\beta} \ln \left\{ \cosh \left( \frac{\beta W_E}{2} \right) \right\} - \frac{1}{\beta} \sum_k \ln \left\{ \sinh \left( \frac{\beta \hbar W_L(k)}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

そして、第2項  $\langle H_{S,L} \rangle_{H_0}$  は簡単な計算の結果、次式のようにになる。

$$\langle H_{S,L} \rangle_{H_0} = \sum_j \langle \mathcal{S}_j \rangle_{H_S} \cdot \langle \mathcal{L}_j \rangle_{H_L} \quad (22)$$

$$\langle \mathcal{S}_j \rangle_{H_S} = \langle \mathcal{S} \rangle_{H_S} = \langle Z \rangle \cdot \left\{ \frac{\mu E^*}{2W_E} \tanh \left( \frac{\beta W_E}{2} \right) - \langle Z \rangle \right\} \quad (23-1)$$

$$\langle \mathcal{L}_j \rangle_{H_L} = \langle \mathcal{L} \rangle_{H_L} = \frac{2\hbar}{N} \sum_k \frac{\alpha^2(k)}{W_L(k)} \cdot \coth \left( \frac{\beta \hbar W_L(k)}{2} \right) \quad (23-2)$$

従って、free energy  $F$  は

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\beta} \sum_k \ln \left\{ \sinh \left( \frac{\beta \hbar W_L(k)}{2} \right) \right\} - \frac{N}{\beta} \ln \left\{ \cosh \left( \frac{\beta W_E}{2} \right) \right\} \\ &\quad + N \cdot \langle Z \rangle \cdot \left\{ \frac{\mu E^*}{2W_E} \tanh \left( \frac{\beta W_E}{2} \right) - \langle Z \rangle \right\} \cdot \langle \mathcal{L} \rangle_{H_L} \end{aligned} \quad (24)$$

となる。

さらに、1分子あたりの free energy  $F/N$  から、分極  $\mu \langle Z \rangle$  は次のように与えられる。

$$\mu \langle Z \rangle = - \frac{\partial (F/N)}{\partial E} \quad (25)$$

そして(24)式、(25)式から最終的に self-consistent equation :

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{2} - \frac{\langle Z \rangle}{\cos \theta} &= \frac{\alpha \cdot \langle Z \rangle \cdot \sin^2 \theta}{2W_E \cdot \cos \theta} \cdot \langle \mathcal{L} \rangle_{H_L} \\ &+ \frac{\beta}{4} \cdot (1 - \alpha^2) \cdot \langle Z \rangle \cdot \cos \theta \cdot \langle \mathcal{L} \rangle_{H_L} \\ \alpha &\equiv \tanh\left(\frac{\beta W_E}{2}\right) \end{aligned} \quad (26)$$

が、えられる。また自発分極  $\mu \langle Z \rangle_0$  は、(26)式で外場  $E \rightarrow 0$  として、

$$\xi^2 \left( \frac{\alpha_0}{2} - \xi \right) = \left\{ \frac{a^2}{2J} \alpha_0 + \frac{\beta}{4} \cdot (1 - \alpha_0^2) \cdot (\xi^2 - a^2) \cdot \xi \right\} \langle \mathcal{L} \rangle_{H_L} \quad (27)$$

$$\xi^2 \equiv a^2 + \langle Z \rangle_0^2, \quad a \equiv \frac{2J}{J}, \quad \alpha_0 \equiv \tanh\left(\frac{\beta J \xi}{2}\right)$$

から求められる。

### § - 3.1 キュリー温度 $T_c$

(28)式で  $T \rightarrow T_c (= (k\beta_c)^{-1})$  のとき、 $\langle Z \rangle_0 \rightarrow 0$  となることを考慮すると、キュリー温度  $T_c$  は、次式

$$J - 4Q \cdot \coth\left(\beta_c \cdot Q\right) = \frac{2\hbar}{N} \sum_k \frac{\alpha^2(k)}{W_0(k)} \cdot \coth\left(\frac{\beta_c \cdot \hbar W_0(k)}{2}\right) \quad (28)$$

から求められる。図-3では次のような、 $\beta$  を変数とした関数  $f(\beta)$ ,  $g(\beta)$ ,  $h(\beta)$  が図示されている。

$$f(\beta) = \frac{2\hbar}{N} \sum_k \frac{\alpha^2(k)}{W_0(k)} \cdot \coth\left(\frac{\beta \cdot \hbar W_0(k)}{2}\right) \quad (29-1)$$

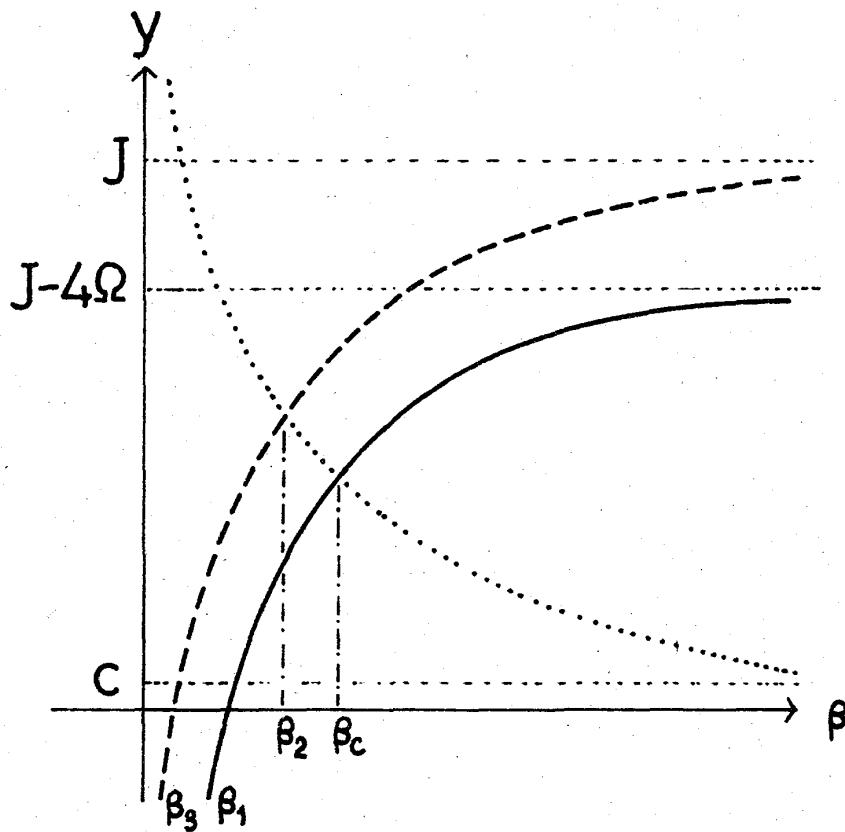
$$g(\beta) = J - 4\Omega \cdot \coth(\beta \cdot \Omega) \quad (29-2)$$

$$h(\beta) = \lim_{\Omega \rightarrow 0} g(\beta) = J - \frac{4}{\beta} \quad (29-3)$$

ここで  $h(\beta)$  は, tunneling motion がない場合 ( $\Omega = 0$ ) の  $g(\beta)$  である。図-3 から, 明らかなように, 不等式:

$$J - 4\Omega > \frac{2\hbar}{N} \sum_k \frac{\alpha^2(k)}{W_0(k)} \quad (30)$$

を満足するときのみ, キュリー温度  $T_c$  が存在する。即ち, この不等式は ferro 相が存在する条件を表わしている。



$$y = g(\beta)$$

$$y = h(\beta)$$

$$y = f(\beta)$$

図-3

$$c = 2\hbar/N \cdot \sum_k \alpha^2(k)/W_0(k)$$

分子の回転振動の寄与を無視したときのキュリー温度  $\beta_1$  は,  $g(\beta_1)=0$  によって決まる。従って,

$$\beta_1 = \tanh^{-1}(4Q/J)/Q \quad (31-1)$$

また tunneling motion を無視したときのキュリー温度  $\beta_2$  は,  $h(\beta_2)=f(\beta_2)$ , 即ち,

$$J - \frac{4}{\beta_2} = \frac{2\pi}{N} \sum_k \frac{\alpha^2(k)}{W_0(k)} \cdot \coth\left(\frac{\beta_2 \cdot \pi W_0(k)}{2}\right) \quad (31-2)$$

から決められる。そして  $\beta_3$  は分子の回転振動, 及び tunneling motion を無視したときのキュリー温度:

$$\beta_3 = 4/J \quad (31-3)$$

である。また図-3から解るように  $\beta_c$  は  $\beta_1, \beta_2$  よりも大きく,  $\beta_1, \beta_2$  は共に  $\beta_3$  よりも大きい。このことから, 分子の回転振動は tunneling motion とともに, 秩序状態 (ferro状態) を, こわすような寄与をもつことが解る。いわゆる "disturbance" としての寄与をもつ。どちらの寄与が, より大きな "disturbance" として働くかは,  $\beta_1$  と  $\beta_2$  の大小関係によってきまる。例えば,  $g(\beta_2) > 0$ , 即ち  $\beta_2 > \beta_1$  とき, 分子の回転振動による "disturbance" の方が, tunneling motion によるそれよりも大きいことを意味する。

### §-3-2 $T > T_c$ での帯電率 $\chi$

一方, 帯電率  $\chi$  は

$$\chi = \mu \frac{\partial \langle Z \rangle}{\partial E} \bigg|_{E=0} \quad (32)$$

から求められ, (26)式を外場  $E$  で微分することにより,  $T > T_c$  の場合

$$\chi = \frac{\mu^2}{4Q} \cdot \frac{1}{\coth(\beta Q) - \coth(\beta_c Q)} \quad (33)$$

となる。これは Tokunaga の  $K \cdot D \cdot P^2$  の場合と同じ形になる。

## “む す び”

この論文で取扱った spin-phonon coupling は、 $K \cdot D \cdot P$  におけるプロトンの秩序-無秩序と  $K-PO_4$  の光学的モードの相関<sup>4), 5)</sup>とか、 $NH_4Br$ における  $NH_4$  基の秩序-無秩序と  $Br^-$  の振動モードの相関<sup>6)</sup>とは、異なった機構を示す。いわゆる、前者はエントロピーを増大させ、従って秩序状態をこわす働きをするが、後者はエントロピーを減少させ、従って秩序状態を保持させようとする働きをもつ。

ここでは、分子の回転振動のみを取扱ったが、 $HCl$ ,  $NaNO_2$  などの非対称分子では、分子の並進振動と回転振動の相関が一般に存在する。従って、このような物質の回転転移においては、分子の並進振動もまた重要となるであろう。

つい最近、気が付いたのであるが、Loveluck 等<sup>7)</sup>も我々と同じよう spin-phonon coupling を取入れた dynamical な理論を導いており、 $NH_4Cl$  のラマン散乱に応用している。

## 文 献

- 1) 基研研究会報告「分子結晶における相転移と分子運動」(1970), (1971)
- 2) M. Tokunaga and T. Matsubara: Progr. theor. Phys. 11(1966) 581.
- 3) S. Tanaka, S. Naya and T. Oda: J. Phys. Soc. Japan 27(1969) 962.
- 4) K. Kobayashi: J. Phys. Soc. Japan 24(1968) 497.
- 5) G. D. Houston and H. C. Bolton: J. Phys. C: Solid St. Phys. 4(1971) 2097.
- 6) Y. Yamada, M. Mori and Y. Noda: J. Phys. Soc. Japan 32(1972) 1565
- 7) J. M. Loveluck and J. B. Sokoloff: J. Phys. Chem. Solids (1973) to be published.